

**DERWENT- 1989-065118**

**ACC-NO:**

**DERWENT- 198909**

**WEEK:**

**COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD**

**TITLE: Photoreceptor photoconductive layer formed by plasma polymerisation - contains at least one heterocyclic cpd. as charge generator**

**PATENT-ASSIGNEE: MINOLTA CAMERA KK[MIOC]**

**PRIORITY-DATA: 1987JP-0173609 (July 11, 1987)**

**PATENT-FAMILY:**

| <b>PUB-NO</b> | <b>PUB-DATE</b>  | <b>LANGUAGE</b> | <b>PAGES</b> | <b>MAIN-IPC</b> |
|---------------|------------------|-----------------|--------------|-----------------|
| JP 01017071 A | January 20, 1989 | N/A             | 006          | N/A             |

**APPLICATION-DATA:**

| <b>PUB-NO</b>   | <b>APPL-<br/>DESCRIPTOR</b> | <b>APPL-NO</b>     | <b>APPL-DATE</b> |
|-----------------|-----------------------------|--------------------|------------------|
| JP<br>01017071A | N/A                         | 1987JP-<br>0173609 | July 11,<br>1987 |

**INT-CL (IPC): G03G005/07**

**ABSTRACTED-PUB-NO: JP 01017071A**

**BASIC-ABSTRACT:**

**Photoreceptor has electric0conductive base and photoconductive layer. Photoconductive layer is organic plasma polymerisation film including at least one heterocyclic cpd.**

**Heterocyclic cpd. is, i.e. heterocyclic analog of cyclopropane such as ethylene oxide, aziridine, etc. heterocyclic analog of cyclobutane, etc. Film thickness of photoconductive layer composed of plasma polymerisation film of heterocyclic cpd. is 5-50 micron (7-35 micron desired). Charge transporting layer can be formed while using only charge generating function of heterocyclic cpd. in photoreceptor. C2H2, C2H4, C2H6, C3H8, etc. can be used when charge transporting layer is formed by plasma method.**

**USE/ADVANTAGE - Pin hole is not found on photoconductive layer formed by plasma polymerisation, thereby image noise can be prevented. Photoconductive layer is superior in hardness, so that printing resistivity of photoreceptor can be improved.**

**CHOSEN- Dwg.0/4**

**DRAWING:**

**TITLE- PHOTORECEIVER PHOTOCONDUCTIVE LAYER**

**TERMS: FORMING PLASMA POLYMERISE CONTAIN ONE  
HETEROCYCLE COMPOUND CHARGE GENERATOR**

**DERWENT-CLASS: A89 E13 G08 P84 S06**

**CPI-CODES: A11-B05C; A12-L05B; G06-E04; G06-F03A;**

**EPI-CODES: S06-A01A1;**

**POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:**

**Key Serials:** 0004 0013 0231 1279 3193 1588 1589 1594 1665  
1666 1671 1750 1751 1756 3124 3125 3130 2081  
3209 2104 3210 2148 2152 2160 3212 2432 2622  
2653 2654 2718 2808

**Multipunch Codes:** 014 028 034 038 04- 147 153 175 185 191 198 202  
336 344 346 347 431 438 467 477 52& 551 560 561  
57& 575 59& 595 596 658 659 679 688 692 720 725

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** C1989-028958

**Non-CPI Secondary Accession Numbers:** N1989-049471

## ⑯ 公開特許公報 (A)

昭64-17071

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

G 03 G 5/07

識別記号

庁内整理番号

④公開 昭和64年(1989)1月20日

7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 6 頁)

⑤発明の名称 感光体

⑥特 願 昭62-173609

⑦出 願 昭62(1987)7月11日

⑧発明者 保 富 英 雄 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル  
ミノルタカメラ株式会社内

⑨出願人 ミノルタカメラ株式会社 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル

⑩代理人 弁理士 青 山 葦 外2名

## 明細書

## 1. 発明の名称

感光体

## 2. 特許請求の範囲

1. 導電性基体、光導電層を構成部材としてなる感光体において、該光導電層が複素環化合物の少なくとも1つを含む有機プラズマ重合膜であることを特徴とする感光体。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は有機プラズマ重合膜からなる光導電層を有する感光体に関する。

## 従来技術および問題点

近年、有機光導電性材料を接着剤樹脂に分散した有機感光体が広く用いられるにいたっている。有機感光体は、電荷発生材あるいは電荷輸送材をそれぞれ樹脂を溶解した樹脂溶液に分散あるいは溶解した溶液を導電性基体上に塗布、乾燥、焼付して形成してなる電荷発生層と電荷輸送層の2層構造からなるものが主流である。

しかし、樹脂分散型の感光体は、表面硬度が小さい(表面硬度で2H以下のものが多い)ため耐刷性が悪い。

また、電荷発生層を樹脂分散型で設ける場合、焼成時に微少なひび割れやピンホールができ、それらは画像ノイズの原因となる。

さらに、樹脂溶液に使用する溶剤が電荷発生材あるいは電荷輸送材を変質させたりする所以があるので、感光体特性に悪影響を及ぼす。このような影響を受けないようにするには接着剤樹脂、溶剤、電荷発生材あるいは電荷輸送材との組み合わせを慎重に検討および選択しなければならず、またそのような組み合わせには限界があり、使用できる化合物の選択の幅が小さいものとなっている。

一方、上記のような分散系でない感光体として、特開昭62-9355号公報には、無定形炭素を感光部材として使用した感光体が開示されている。無定形炭素は、電荷輸送層、電荷発生層、オーバーコート層あるいはアンダーコート層いずれにも適用可能で、電荷発生層に使用する場合は、無定

形炭素環は、C、H、ハロゲン、B、Pの原子から構成されており、本願が開示しようとするS、O、N等のヘテロ原子を含有する複素環化合物から構成されるものではない。

#### 発明が解決しようとする問題点

本発明は従来の有機感光体の有する耐刷性の悪さが改良された、感光体表面のひび割れ、ピンホール等に起因する画像ノイズが発生しない感光体を提供することを目的とする。

#### 問題点を解決するための手段

本発明は導電性基体、光導電層を構成部材としてなる感光体において、該光導電層が複素環化合物の少なくとも1つを含む有機プラズマ重合膜であることを特徴とする感光体に関する。

本発明の感光体は少なくとも導電性基体(2)と光導電層(1)からなる(第1図)。

本発明の光導電層(1)は、複素環化合物のプラズマ重合膜よりなりこの1層で帯電および光遮蔽の両機能をになうことができる。

この光導電層形成を形成するための複素環化

物としては、必ずしも気相である必要はなく、加熱あるいは減圧等により溶融、蒸発、昇華等を経て気化し得るものであれば、液相でも固相でも使用可能である。

係る複素環化合物としてはアジリン、アジリジン、エチレンオキシド、チラン、ジアジレン、ジアジリジン、オキサジリジン等のシクロプロパンの複素環類似体、アセチジン、アセチジノン、オキセテン、オキセタン、オキセタノン、チエーテ、チエタン、ジオキセタンあるいはジチエタン等のシクロブタンの複素環類似体、ビロール、フランあるいはチオフェン等の1個のヘテロ原子を含むシクロペンタジエンの複素環類似体、インドール、イソインドール、インドリジン、シクラジン、ベンゾフラン、ジベンゾフラン、インベンゾフランあるいはベンゾ[b]チオフェン等の縮合複素環化合物、ピリジン、ピリリウム塩あるいはピラン等の1個のヘテロ原子を含むベンゼンの複素環類似体、キノリン、イソキノリン、キノリジン、アクリジン、フェナントリジン、ベンゾピリリウ

あるいは磁気力等により誘導し、基板での再結合反応により固相として堆積させる。

複素環化合物のプラズマ重合膜よりなる光導電層の膜厚としては、5~50μm、好ましくは7~35μmである。50μmより厚いと帯電能は良くなるがイレース時の残留電位が高くなるため、繰り返し使用時の背損カブリの原因となり、5μmより薄いと電子写真に必要な帯電能が得にくくなり、その結果十分な濃度がとれなくなる。

本発明の感光体は光導電層(1)と基体(2)との密着性、耐久性を向上させるためにさらに下引き層を設けてもよい。また、光導電層(1)の経時変化の防止、耐湿性、耐環境性、耐刷性を向上させるために表面保護層を設けてもよい。これらの下引き層あるいは表面保護層は公知の材料、方法で設けることができるが、生産性の点から光導電層(1)と同様にプラズマ重合法により設けることが好ましい。

このようにプラズマ重合法で設けた複素環化合物の光導電層はピンホール等がなく、また硬度が

ム塩あるいはベンゾピラン等の1個のヘテロ原子を含むナフタレンの複素環類似体、ピラゾール、イミダゾール、イソオキサゾール、オキサゾール、イソチアゾール、チアゾール、ジオキソールあるいはジオキソラン等の2個のヘテロ原子を含む5員環化合物、ピリグジン、ピリミジン、ピラジン、オキサジン、チアジンあるいはジオキサン等の2個のヘテロ原子を含む6員環化合物、プリン、ブテリジン、トリアジン、シドノンあるいはベンゾトリアゾール等の2個以上のヘテロ原子をもつ化合物、ポレビン、アゼビン、ジアゼビン、オキセビン、チエビン、アゾジンあるいはアゾニン等の7員環以上の環を含む複素環化合物を挙げることができ、これらの化合物を1種あるいは2種以上使用することができる。

光導電層(1)は上記した複素環化合物を高周波あるいは低周波等のプラズマ状態を経て形成することができる。気相状態の分子を減圧下で放電分解し、発生したプラズマ雰囲気中に含まれる活性中性種あるいは荷電種を基板上に拡散、電気力、

あるため、画像ノイズのない良好な画像を長期にわたって得ることができる。

本発明の感光体は、複素環化合物の電荷発生機能のみを利用して、導電性基体上(2)に電荷輸送層(3)を光導電層(1)を順次形成した積層構成とすることもできる(第2図)。

光導電層(1)は第1図の構成の感光体において説明したように、同様の化合物を用い、同様の方法で形成すればよく、この場合、光導電層の膜厚は0.1~10μm、好ましくは0.1~5μmとする。0.1μmより薄いとフォトキャリアを発生するのに十分な光吸収ができず、5μmより厚いと光導電層内に空間電荷の蓄積がおこり量子効率を低下させ、その結果、残留電位が上界してしまう。

電荷輸送層としては電荷輸送材を適当なバインダーに分散したバインダー型でもよいし、プラズマ法により設けたアモルファスシリコン、アモルファス炭化ケイ素膜、アモルファス炭素膜でもよい。生産性の点から光導電層と同様にプラズマ法

することができる。

電荷輸送層にしようとする樹脂(以下バインダー樹脂という)としては飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体(アイオノマー)、ステレン-ブタジエンプロック共重合体、ポリアリレート、ポリガーポネート、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、セルロースエステル、ポリイミド、スチロール樹脂等の熱可塑性結合剤;エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、熱硬化性アクリル樹脂等の熱硬化性結合剤;光硬化性樹脂;ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルビレン、ポリビニルアントラゼン等の光導電性樹脂等を使用することができる。

バインダー型の電荷輸送層は、上記した電荷輸送物質をメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類、N.

により設けることが、より効率的であり、大気中、取り出し時のガス吸着や水分等によるコンタミネーションで界面状態が変化するといった不都合も回避することができる。

電荷輸送層をプラズマ法で設ける場合、使用可能な化合物としてはC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>、C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>、C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>、C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>、CH<sub>3</sub>CHO等を挙げることができる。膜厚としては5~50μm、好ましくは7~20μmとする。50μmより厚いと生産性の点で好ましくなく、5μmより薄いと導電能が低く、十分な複写画像濃度を得ることができない。

電荷輸送層をバインダー型で設ける場合、電荷輸送材としては公知の電荷輸送材、例えば

ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、スチリル化合物、トリフェニルメタン化合物、オキサゾール化合物、オキシアジアゾール化合物、カルバゾール化合物、スチルベン化合物、エナミン化合物、トリフェニルアミン化合物、テトラフェニルベンジン化合物、アジン化合物等色々なものを使用

N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエチレン、四塩化炭素、トリクロロエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族類などの有機溶剤に結合樹脂と共に分散あるいは溶解させて調製された感光塗液を導電性支持体上に塗布、乾燥させて形成することができる。塗布方法としては、公知の方法、例えば浸液コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、ワイヤーバーコーティング法等を探ることができる。

ここで、電荷輸送層中の電荷輸送物質とバインダー樹脂の混合比率はバインダー樹脂1重量部に

対し、0.02~2重量部、好ましくは0.03~1.3重量部とするのが好適である。電荷輸送物質の混合比が0.02重量部より少い場合には、好適な輸送性が確保されず、感度低下を招く。2重量部より多い場合には、電荷輸送物質の結晶析出に基づく耐衝撃性の低下を招く。

第2図の構成の感光体にも必要により表面保護層あるいは下引き層を設けることは有用である。

積層型構成の感光体の場合、導電性基板(2)の上に光導電層(1)および電荷輸送層(3)を順次積層した感光体であってもよい(第3図)。この構成の感光体にも表面保護層、下引き層を設けることは有用である。

第1図に本発明感光体の光導電層を設ける場合のプラズマ重合装置でごく一般的な誘導結合型のプラズマ重合装置を示す。

第4図中、(17)は反応室で設置台(18)の上に密封された状態で設置されている。(8)はキャリアガスのガス導入管、(9)、(10)、(11)は原料ガスの導入管で、それらのガスの導入量は調

以上の構成において、反応室は、減圧ポンプにより予め $10^{-4}$ ~ $10^{-5}$  Torr程度にまで減圧し、真空計(19)により、真空度の確認と、装置内部に吸着したガスの脱着を行う。

同時に、ヒーター(5)により、基板ホルダー(4)上に設置された導電性基板(16)を所定の温度まで昇温する。

ついで、ガス導入管(9)、(10)、(11)より原料ガスを導入し、ガス導入管(8)よりキャリアガスを導入する。キャリアガスとしては、ヘリウム、ネオン、アルゴン、窒素ガス、水素ガス等を使用する。

圧力調整弁(20)により反応室(17)内を一定の減圧状態に保ち、ガス流量が安定した後に、例えば高周波電源(6)を投入し、高周波電力を印加する。

誘導型コイル電極の反応室内側には、放電が開始され導電性基板(16)上にプラズマ重合膜が形成される。

#### 実施例1

調整弁(12)、(13)、(14)、(15)により調整可能である。原料化合物として常温において液相または固相状態にある化合物を使用する場合、気化したガスが、途中および反応室内で凝結しないように、反応室(17)、ガス導入管(8)、(9)、(10)、(11)は図示しない加熱器で与熱可能とされている。

反応室内には、上下に移動可能なホルダー支持棒(22)上に載置された基板ホルダー上に導電性基板(16)が設置される。導電性基板(16)は基板ホルダー内のヒーター(5)により加熱可能とされている。

反応室内は排気管(20)を通じて図示しない減圧ポンプ、例えば分子ターボポンプにより排気され、圧力は圧力調節弁(21)により調節可能であり、具体的な数値は真空計(19)により読み取る。

誘導型コイル電極(7)には、高周波電源(6)により電力が印加可能とされている。この高周波電源は、所望により低周波電源に置き換える可能である。

第1図に示す誘導結合型プラズマ重合装置においてまず反応室(17)の内部を $10^{-5}$  Torr程度の高真空中にした後、調整弁(12)、(14)および(15)を開放し、ガス導入口(8)、(10)および(11)からそれぞれヘリウムガス、水素ガス、 $\beta$ -チオフェンアルデヒドモノマーガスを、図示しないフローコントローラーに流入させた。フローコントローラーの目盛りを調整しヘリウムガスの流量を60 sccm、水素ガスの流量を120 sccm、 $\beta$ -チオフェンアルデヒドモノマーガスの流量を60 sccmとなるように設定して、反応室(17)内へ流入した。なお、 $\beta$ -チオフェンアルデヒドモノマーは液体であるので、図示しない加熱器で約110°Cに加熱して使用した。それぞれの流量が安定した後に、反応室(17)の内圧が1.0 Torrとなるように調整した。一方、導電性基板(16)としては、厚さ3mmの50×50mmのアルミニウム板を基板ホルダー(4)上に置き、ヒーター(5)を用いて50°Cに予め加熱しておき各ガス流量が安定し、内圧が安定した状態で高周波電源(6)を

投入し、誘導型コイル電極(7)に45wattsの電力(周波数13.56MHz)を印加してプラズマ重合を120分持続して行い、導電性基板(16)上に厚さ約11μmのβ-チオフェンアルデヒドプラズマ重合膜を形成した後、窒素ガスでリークし真空を破った。

#### 実施例2

β-チオフェンアルデヒドモノマーガスをチアゾールモノマーガスに加え、モノマー流量45scm、気化器温度60°C、内圧1.1Torr、電力50watts、堆積時間2.5時間の条件にする以外は実施例1と同様にチアゾールのプラズマ重合膜を作製した。

#### 評価

得られた感光体を常用のカールソンプロセスを用い、初期表面電位( $V_0$ )、および $V_0$ が1/2の電位になるまでに要した露光量( $E_{1/2}$  (erg/cm<sup>2</sup>))(波長820nm)、帶電後5秒間暗所に放置した後の電位の減衰率(DDR<sub>s</sub>)(%)を測定した。

結果を製造条件とともに表1に示した。

#### 発明の効果

本発明は、複数環化合物のプラズマ重合膜を光導電層とする新規感光体を提供した。

プラズマ重合法で設けた光導電層はピンホールがなく、画像ノイズが発生しにくく、また硬度があるため耐刷性に優れている。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図から第3図は本発明感光体の模式的断面図を示す図である。

第4図は誘導結合型のプラズマ重合装置の1例を示す図である。

|           |             |
|-----------|-------------|
| 1…光導電層    | 2…基体        |
| 3…電荷輸送層   | 4…基板ホールダー   |
| 5…ヒーター    | 6…高周波電源     |
| 7…誘導型コイル  | 8～11…ガス導入口  |
| 12～15…調整弁 | 16…導電性基板    |
| 17…反応室    | 18…設置台      |
| 19…真空計    | 20…排気管      |
| 21…圧力調整弁  | 22…ホールダー支持棒 |

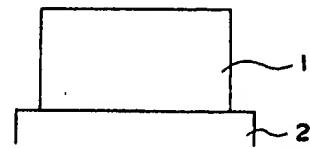
表-1

|   | 実施例1      | 実施例2      |
|---|-----------|-----------|
| チオフェン(sccm)*                            | 60        |           |
| チアゾール(sccm)                             |           | 45        |
| He (sccm)                               | 60        | 60        |
| H <sub>2</sub> (sccm)                   | 120       | 120       |
| 反応室内圧(Torr)                             | 1.0       | 1.1       |
| 基板温度(°C)                                | 80        | 80        |
| 周波数(Hz)                                 | 13.56     | 13.56     |
| 電力(W)                                   | 45        | 50        |
| 時間(時間)                                  | 2         | 2.5       |
| 膜厚(μm)                                  | 11.0      | 10.5      |
| 感光体特性                                   |           |           |
| V <sub>0</sub> (V)                      | +600 -560 | +570 -495 |
| DDR <sub>s</sub> (%)                    | 8.0 13    | 9.0 10.7  |
| E <sub>1/2</sub> (erg/cm <sup>2</sup> ) | 19.0 13   | 17 14.5   |

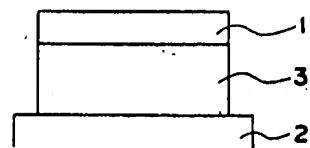
\* β-チオフェンアルデヒド

また、実施例で得られた感光体を用いて公知の電子写真プロセスで反転現像したところ良好な画像を得ることができた。

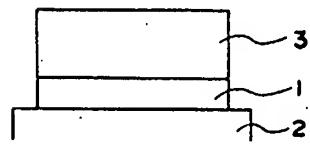
第1図



第2図



第3図



第4図

